

明 細 書

発泡成形用樹脂組成物、発泡体、および発泡体の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、発泡成形用樹脂組成物、発泡体、および発泡体の製造方法に関する。詳しくは、本発明は、自動車用内装材部品などに使用可能な低発泡から高発泡までの発泡倍率の自由度が高く、柔軟で、クッション性や断熱性、リサイクル性に優れた発泡成形体を得ることのできる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いて得られる発泡体、および発泡体の製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来から型内発泡成形で、発泡倍率が高く、型内での成形加工性に優れ、柔軟な感触やクッション性のある発泡材料として、ウレタンフォームがあるが、熱硬化性樹脂であるため、マテリアルリサイクル面でチップフォームとしての利用はあるが、再度、発泡原料としてリサイクルする課題が多くあり、リサイクルポテンシャルの低い材料である。
- [0003] 熱可塑性オレフィン系エラストマーはリサイクル性の良い材料として広く使われているおり、その発泡体についても取り組みがなされている(特許文献1)。この先行技術には、「(a) ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム90ないし50重量部と、(b) ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチック10ないし50重量部(ここで、(a) + (b) は100重量部)と、(c) ペルオキシド非架橋型ゴム状物質および／または(d) 鉱物油系軟化剤5ないし50重量部とから混合物を得て、この混合物を有機ペルオキシドの存在下で動的に熱処理して、軽度に架橋されたゴム組成物(A)と分解型発泡剤(B)とからなる発泡組成物を得て、この発泡組成物を加熱融解した後に発泡せしめて成形品を得ることを特徴とする熱可塑性エラストマー発泡体の製造方法」が開示されている。
- [0004] しかし、この特許文献1に開示の技術では、その実施例中にも開示されているように、得られる発泡体の発泡倍率はきわめて低く実用に供することはできない。このことは、本発明者らによる追試実験によっても、確認された。

- [0005] 前記特許文献1に開示の技術における問題点を改良する取り組みとして、部分架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマーに、特定のオレフィン樹脂を少量配合することで、リサイクル性に優れた内装表皮材のクッション層(発泡成形体)を形成させる方法が、提案されている(特許文献2)。その他に、同じく部分架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマーに、特定のスチレン系熱可塑性エラストマーを少量配合することで、リサイクル性に優れた内装表皮材のクッション層(発泡成形体)を形成させる方法も提案されている(特許文献3)。
- [0006] しかしながら、前者に記載の技術では押出し発泡で発泡倍率が最高2.9倍であり、後者に記載の技術では射出発泡で発泡倍率が最高2.5倍であり、どちらも発泡倍率は低く、感触、クッション面では十分なものが得られていない。
- [0007] 従来から柔軟なクッション性を高める手段として、オレフィン系熱可塑性エラストマーベースの材料に架橋剤等を用いて架橋を施し(ゲル分率を高め)、流動粘度を上げることによって高発泡する方法(特許文献1, 2)が知られている。
- [0008] これら特許文献1, 2に開示の技術は、樹脂自体のゴム弾性の向上には寄与するが、発泡に対しては種々の問題があることが、本発明者らの研究で明らかになってきた。すなわち、特許文献1, 2に開示の技術では、(i)発泡成形させる前にベース材料に発泡剤の分散、溶解、溶存が必要なことから、ベース材料の架橋密度(ゲル分率)が高くなると、ベース材料への発泡剤の均一な分散、溶解、溶存ができなくなり、(ii)それによって、配合した発泡剤が有効に発泡に寄与することができなくなり、(iii)結果的に発泡倍率が上らない、このような問題が生じることを、本発明者らは見出した。さらに、これら文献に開示の技術では、(iv)粘度が高くなるため、ベース樹脂への剪断が著しくなり、発泡剤の分散時に、ベース材料のマイクロ凝集構造の変化や、同時に剪断によるベース樹脂の分解も起こり、(v)それによって、極端な流動粘度の低下を招き、成形型内やダイスでの高発泡や成形形状の制御が不安定であることも、本発明者らは、その研究から、知るに至った。
- [0009] このように、従来のいずれの提案によっても、リサイクル性や型内成形加工性に優れ、かつクッション層の発泡倍率が高く、質感にも優れた柔軟なクッション性を有する型内発泡成形品は、未だに提供されていないのが現状である。

[0010] 特許文献1:特開昭54-112967号公報

特許文献2:特開平9-143297号公報

特許文献3:特開平14-206034号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、その課題は、自動車用内装材部品などに使用可能な、高発泡倍率も可能であり、柔軟で、クッション性や断熱性に優れた発泡成形体を得ることのできる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いて得られた発泡体、および該発泡体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、前記課題を解決するために、鋭意、研究を重ねた結果、以下に述べるような特定物性のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を発泡成形用樹脂組成物として用いることにより、所望の発泡体を得ることができることを確認するに至った。

[0013] 本発明者らは、先の述べたように、従来の発泡体において十分な発泡倍率が得られていない主な原因として発泡体形成用の樹脂組成物における粘度が適正範囲にないことを突き止めるに至っている。どのような粘度範囲が適当であり、その適正な粘度範囲を特定するための指標としてどのような物性を特定し得るのかを検討した。本発明者らは、様々な検討の結果、樹脂組成物の物性値として「新たに定義したゲル分率」または／および「プロトン(H^+)パルス核磁気共鳴による T_2 (スピン-スピン緩和)時間が 400μ 秒以上の運動性を示す成分組成の容積比率および同 T_2 時間が 400μ 秒未満の成分組成の容積比率」を所定の範囲に特定することによって、好適な粘度範囲を持った、すなわち高い発泡倍率を持った樹脂組成物を得ることができることを、確認することができた。

[0014] (発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物)

本発明者らが、前記知見に基づいて、特定するに至った樹脂組成物は、高発泡倍率も可能であり、柔軟で、クッション性や断熱性に優れた発泡体を得ることのできるオレフィン系熱可塑性エラストマーである。このオレフィン系熱可塑性エラストマーは、

有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)とからなり、これらゴム(A)と樹脂(B)の混練り反応によって増粘して得られる分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)であって、そのゲル分率(138℃沸騰キシレンで3時間抽出の不溶分の重量百分率)が5%未満であることを特徴とする。

[0015] あるいは、このオレフィン系熱可塑性エラストマーは、その中のプロトン(H^+)パルス核磁気共鳴による T_2 (スピンスピン緩和)時間が400 μ 秒以上の運動性を示す成分組成の容積比率が55～95%であり、前記 T_2 時間が400 μ 秒未満の運動性を示す成分組成の容積比率が5～45%であることを特徴とする。

[0016] 本発明において「発泡性を高めるために寄与する物性値として特定したゲル分率およびプロトンパルス核磁気共鳴による T_2 時間400 μ 秒を境とした運動性」については、以下に本発明の樹脂組成物の構成成分を説明した後、より詳しく説明する。

[0017] (有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A))

本発明で用いられる有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)は、炭素原子数2～20の α -オレフィン含有量が50モル%以上の無定形ランダムな弾性共重合体または結晶化度が50%以下の弾性共重合体であって、2種類以上の α -オレフィンからなる非結晶性 α -オレフィン、あるいは2種類以上の α -オレフィンと非共役ジエン共重合体である。

[0018] このようなオレフィン系共重合体ゴムの具体的な例としては、以下のようなゴムが挙げられる。

(a) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム

[エチレン/ α -オレフィン(モル比) = 約90/10～50/50]

(b) エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム

[エチレン/ α -オレフィン(モル比) = 約90/10～50/50]

(c) プロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム

[プロピレン/ α -オレフィン(モル比) = 約90/10～50/50] (d) ブテン

・ α -オレフィン共重合体ゴム

[ブテン/ α -オレフィン(モル比) = 約90/10～50/50]

- [0019] 上記、 α -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン、およびこれらの組み合わせが挙げられる。
- [0020] また、上記非共役ジエンとしては、具体的には、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。
- [0021] これらの共重合体ゴムのムーニー粘度[ML1・4(100℃)]は10〜250、特に40〜150が好ましい。
- [0022] また、上記(b)のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムは、ヨウ素価が25以下であることが好ましい。
- [0023] 本発明で用いられる有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との混合物においては、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)の配合量は、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との合計100重量部に対して、好ましくは30重量部以上100重量部未満、さらに好ましくは60重量部以上100重量部未満、特に好ましくは65〜95重量部である。
- [0024] (有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B))
本発明で用いられる有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)としては、炭素原子数2〜20の α -オレフィンの単独重合体または共重合体が挙げられる。
- [0025] 上記有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)の具体的な例としては、以下のような(共)重合体が挙げられる。
- (イ)プロピレン単独重合体
- (ロ)プロピレンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

(ハ)プロピレンと30モル%以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体

(ニ)1-ブテン単独重合体

(ホ)1-ブテン単独重合体10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

(ヘ)4-メチル-1-ペンテン単独重合体

(ト)4-メチル-1-ペンテンと20モル%以下の α -オレフィンとのランダム共重合体

[0026] 上記 α -オレフィンとしては、具体的には、上述したオレフィン共重合体ゴムを構成する α -オレフィンの具体例と同様の α -オレフィンが挙げられる。

[0027] 本発明で用いられる「有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との混合物」においては、有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)の配合量は、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との合計量100重量部に対して、好ましくは70重量部未満、さらに好ましくは40重量部未満、特に好ましくは5〜35重量部である。

[0028] 上記のような「有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との混合物」の改質材として、スチレン・ブタジエン(イソプレン)・スチレンブロック共重合体、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、またこれらの各種水添系ゴム、および、イソブチレンゴム、塩素化ポリエチレン等を、オレフィン系合成ゴムと結晶性ポリオレフィン樹脂との合計量100重量%に対して、50重量%以下の量で添加してもよい。

[0029] また、同混合物の軟化材として、パラフィン系、ナフテン系、あるいはアロマチック系の軟化剤またはエステル系可塑剤等を、有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)と有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)との合計量100重量%に対して、50重量%以下の量で添加してもよい。

[0030] 上記のような有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)は、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との混合物からなる未発泡の発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー中において、主として分岐の状態で存在し、架橋の割合は少ないため、発泡剤の分散・混練・溶解に支障がなく、射出成形や押出成形時の流動性と発泡性に支障を来すこ

とはない。

[0031] 本発明においては、前記分岐の程度、架橋の割合の程度が適当な範囲にあることが、主に、高発泡性を保証している。以下、まず、分岐の程度を「新たに定義したゲル分率」により評価する点を説明する。続いて、この分岐の程度を「発泡性を高めるために寄与する物性値として特定したゲル分率およびプロトンパルス核磁気共鳴によるT2時間400 μ 秒を境とした運動性」によって評価する点について説明する。

[0032] (ゲル分率)

従来から用いられているゲル分率の測定方法は、溶媒にシクロヘキサンを用い、この溶媒に被測定化合物を室温にて48時間浸漬させ、溶媒に不溶な成分をゲル分として取り扱っている。シクロヘキサンは、非架橋のEPDMゴムをほぼ溶解させることができるが、非架橋結晶性のポリプロピレンはほとんど溶解できない。EPDMゴムの架橋部をゲル分として評価する場合や、非架橋結晶性ポリプロピレンを疑似架橋のゲル分として評価する場合は、シクロヘキサンを溶媒とした従来のゲル分率の測定方法や測定値は、疑似架橋も含めた広義の架橋とし、ベース材料の機械物性を表す指標としての意味を有するものである。ところが、本発明者等の研究結果では、発泡性を高めるための大きな要因は、化学的な架橋および分岐であり、疑似架橋はこれに比べほとんど寄与してないことが、知見された。したがって、発泡性を支配する指標としては、シクロヘキサンを溶媒として測定されたゲル分率は、全く意味を有さない不適正な測定方法であることも分かってきた。

[0033] 本発明において「発泡性を高めるために寄与するものとして特定した化学的な分岐」の評価可能な指標としては、以下のゲル分率が好ましい。このゲル分率は、次のようにして計測する。すなわち、発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマーを0.5mm角サイズ大でカット調整された0.5gをステンレスメッシュ(#600)中に精秤して包み、これを沸騰キシレン(138℃)中で3時間抽出後、別に準備しておいた沸騰キシレンで再度充分洗浄した後、アセトンで置換し、80℃オープン中で24時間乾燥させ、メッシュ中の抽出後残存物の重量を秤量し、最初の重量に対する抽出後の残存物の重量比率を算出し、この値をゲル分率(%)とする。

[0034] 本発明で用いる有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化

物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)は、それぞれ単独でゲル分率を測定すると0%になる。

[0035] 本発明の発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマーにおいて、発泡成形加工時の流動性と発泡性に支障を来さないためには、オレフィン系熱可塑性エラストマーの中に存在する分岐の割合が、沸騰キシレン(138℃)3時間抽出でのゲル分率が、5%未満であることが必要である。

[0036] このゲル分率が5wt%未満であると、流動性に優れ、かつ発泡倍率も高く、型内やダイスでの発泡成形が容易になるので、特に好ましい。これに対し、発泡成形させる前にベース材料に発泡剤の分散、溶解、溶存が必要なことから、ゲル分率が5wt%を超えると、すなわち、ベース材料の架橋密度(ゲル分率)が高くなると、ベース材料への発泡剤の均一な分散、溶解、溶存が難しくなり、発泡倍率が上がらず、また、流動性が悪いいため、型内やダイスでの発泡成形形状に著しく劣る傾向となる。

[0037] かかるゲル分率5wt%未満の分岐を施す方法としては、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴムと有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂を高温にて混練することで反応させることもできるし、架橋剤として、通常ゴムの加硫に用いられる架橋剤を用いることができる。好ましくは、過酸化物を用いる方法、電子線照射、硫黄加硫、シラン架橋等の公知の方法を用いることができる。さらに、フェノール樹脂系としては、アルキルフェノール樹脂の臭素化物や、塩化スズ、クロロブレン等のハロゲンドナーとアルキルフェノール樹脂とを含有する混合架橋系等の硬化剤も用いることができる。これらの分岐を施す方法の中でも、過酸化物を用いる方法と、電子線照射が簡易に制御し易いので望ましい方法である。

[0038] 前記過酸化物として好ましく用いられる具体例としては、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベ

ンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシドなどが挙げられる。

[0039] これらの過酸化物の中では、臭気性、スコーチ安定性の点で、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, 1, 3ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1, 1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレートが好ましく、なかでも1, 3ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンが最も好ましい。

[0040] この過酸化物は、未発泡の発泡樹脂基材の全体100重量部に対して、通常0.01〜2.5重量部程度の配合が好ましく、実際的な配合量は発泡体の気泡径、ゲル分率、密度等のバランスを考慮して調整される。

[0041] 本発明においては、上記過酸化物による分岐処理に際し、その助剤として、硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、N, N'-m-フェニレンジマレイドのようなペルオキシ架橋用助剤、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アクリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

[0042] これら助剤の配合量によっても、発泡基材樹脂の流動性や発泡性の調整を適宜行うことができる。

ただし、樹脂の分岐および部分架橋を、電子線、中性子線、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、紫外線等の電離性放射線の照射により行う場合は、架橋剤を配合しなくともよいが、電離性放射線の照射による分岐および部分架橋処理に際しては、その助剤として、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチプロパントリメタクリレート、アクリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

[0043] また、本発明の発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、ゲル分率

が5%未満であると同時に、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)が、(A)+(B)=100重量部から構成され、(A)と(B)が混練り反応して得られるゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)が、(A)と(B)が混練り非反応して得られるゴム状オレフィン系軟質樹脂(D)の粘度よりも高い組成物であると、発泡倍率が高まりやすく好ましい。

[0044] 本発明でいう粘度とは、島津株式会社製フローテスター(FT500)を用いて、20kgの一定荷重、5℃/分の加熱速度でシリンダー内に詰めた樹脂をノズルから流した時の、200℃における流動粘度を粘度(Poise)とした。

[0045] このオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の粘度が、ゲル分率5%未満であると同時に、単なる混練りした組成物に比較して高い値であれば、高発泡で良好な成形を得るに適当な分岐を有した組成といえることができる。

[0046] 前述のような「ゲル分率」を指標とした組成物の調整によって、高発泡で良好な成形を実現しているが、本発明では、他の指標も確立するに至っており、それが前記「プロトン(H^+)パルス核磁気共鳴による T_2 時間400 μ 秒を境とした運動性」である。この指標は、ゲル分率に比べて、組成物を調製する際の指標にも使用できるばかりでなく、成形の完了した発泡体が設計値通りに製造されているかを評価することにも使用可能な点において異なっている。

[0047] (プロトン(H^+)パルス核磁気共鳴による T_2 時間400 μ 秒を境とした運動性)

先に説明したように、樹脂組成物の粘度は高めになると発泡性が抑えられる結果となるし、混練り反応以前の粘度より高くなっていないならば、発泡自体を維持することが難しくなる。そのために適度な粘度が必要になるわけであるが、この粘度は、樹脂組成物中の分岐の程度に比例することが分かっている。この分岐の程度を計る指標の一つが前述の「ゲル分率」である。

[0048] この分岐の先端部分と基端部分とでは、分子力学的に、明らかに「運動性」が異なる。本発明者らの研究によれば、プロトン(H^+)パルス核磁気共鳴下における前記分岐の基端部分と先端部分とでは、 T_2 (スピンスピン緩和)時間が異なり、分岐基端部分では、運動性が低く、 T_2 時間が400 μ 秒以上であり、分岐先端部分では、運動性が高く、 T_2 時間が400 μ 秒未満となることが判明した。この T_2 時間を用いて前記「ゲ

ル分率の好適範囲」に相当する分岐割合を求めたところ、樹脂組成物中の「 T_2 時間が400 μ 秒未満の運動性を持つ成分」の容積比率が5〜45%となることが確認された。

- [0049] 先に述べたように、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)は、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との混合物からなる未発泡の発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー中において、分岐の状態で存在することができ、射出時の流動性と発泡性に支障を来さないものである。
- [0050] この時の結晶成分と非晶分岐成分の容積分率として、室温(20〜30℃)での H^+ (プロトン)パルス核磁気共鳴による T_2 (スピンスピン緩和)時間で400 μ 秒未満の運動性を持った成分組成の容積分率が、5%〜45%が必要となる。ここでの H^+ パルス核磁気共鳴による T_2 (スピンスピン緩和)時間は、日本電子(株)製JNM-MU25Aにより、パルスモードにソリッドエコー法を用いた場合についての時間を観測する。
- [0051] T_2 (スピンスピン緩和)時間で400 μ 秒未満の運動性を持った成分組成の容積分率が、5%〜45%であれば、射出時の流動性に優れ、かつ発泡倍率も高く、型内やダイスでの発泡成形が容易になる。このような効果を得るための「 T_2 時間で400 μ 秒未満の運動性を持った成分組成」の容積比率としては、5%〜35%がより好ましい範囲である。このより好適な容積比率は、前述の有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)の「さらに好ましい配合量40重量未満」と「特に好ましい配合量5〜35重量部」との間の組成比率の範囲や有機過酸化物架橋型オレフィン共重合ゴム(A)の分岐状態とも関わる。
- [0052] T_2 (スピンスピン緩和)時間で400 μ 秒以上の運動性を持った成分組成の容積分率が、55%〜95%の場合は、流動性に優れ、かつ発泡倍率も高く、型内やダイスでの発泡成形が容易になるので、特に好ましい。
- [0053] T_2 (スピンスピン緩和)時間で400 μ 秒以上の運動性を持った成分組成の容積分率が55%〜95%という「射出時に適当な分子運動性」を実現する方法としては、前記「ゲル分率」による制御の場合に説明したように、過酸化物を用いる方法、電子線照射、硫黄加硫、シラン架橋等の公知の方法を用い、発泡用オレフィン系熱可塑性

エラストマー組成物に適当な分岐を施すことに依る。これらの方法の中でも、過酸化物、および電子線照射が簡易に制御し易いので望ましい方法である。

[0054] (その他の添加剤)

また、本発明で用いられる、発泡基材樹脂中に、その他必要に応じて各種耐候安定剤、耐熱安定剤、可塑剤、難燃剤、増粘剤、滑剤、着色剤、など、オレフィン系の熱可塑性樹脂および熱可塑性エラストマー組成物に通常用いられる添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲において、添加することができる。

[0055] また、この他に、発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー中に配合することもできる充填剤としては、具体的には、カーボンブラック、ニトロソ顔料、ベンガラ、フタロシアニン顔料、パルプ、繊維状チップ、カンテン等の有機充填材料、クレー、カオリン、シリカ、ケイソウ土、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、マイカ、ヴェントナイト、シラスバルーン、ゼオライト、珪酸白土、セメント、シリカフェーム等の無機充填剤が挙げられる。

[0056] 上記組成物の混練方法としては、V型ブラベンダー、タンブラーミキサー、リボンブラベンダー、ヘンシェルミキサーなどの公知の混練機を用いて、混練し、この混練物を、開放型のミクシングロールあるいは非開放型のバンバリーミキサー、押出し機ニーダー、連続ミキサーなどの公知の混練機を用いて、混練分散させる方法が、好ましく用いることができる。

[0057] このように混練工程中に、組成物は、分岐反応させても良いし、分岐反応しないように混練りし、この混練物を改めてオープンや熱プレス装置などで加熱することで、静的に分岐反応させても良い。

[0058] これらによって調整される未発泡の発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、公知のペレタイザーでペレット形状にして用いるのが望ましい。

[0059] (発泡性樹脂と発泡体)

本発明においては、発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物に熱分解型発泡剤を発泡剤の分解温度以下で練り込むことで、未発泡の発泡性マスターバッチとして調整することもできる。

[0060] たとえば、発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマーと発泡剤をV型ブラベンダ

一、タンブルブラベンダー、リボンブラベンダー、ヘンシェルブラベンダーなどの公知の混練機を用いて、混練必要であれば、この混練に続いてさらに、押出機、ミキシングロール、ニーダー、バンバリーミキサーなどで、熱分解型発泡剤の分解しない温度で混練り調整する。

- [0061] 発泡剤は、未発泡の発泡基材樹脂100重量部に対して、通常1〜25重量部の割合で用いられる。
- [0062] これらによって調整される未発泡の発泡成形用オレフィン系熱可塑性エラストマーのマスターバッチは、公知のペレタイザーでペレット形状にして用いるのが望ましい。
- [0063] 前述したオレフィン系発泡樹脂基材に配合される発泡剤は、熱分解してガスを発生する熱分解型発泡剤があり、このような発泡剤としては、具体的には、アゾジカーボンアミド(ADCA)、ジエチルアゾカルボキレート、アゾジカルボン酸バリウム、4, 4-オキシビス(ベンゼンスルホンヒドラジド)、3, 3-ジスルホンヒドラシドフェニルスルホン酸、N, N'-ジニトロソペンタメテトラミン、p-トルエンスルホンヒドラジド、トリヒドラジノトリアジンなどの有機発泡剤、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウムなどの無機発泡剤等が挙げられる。特に有機発泡剤としては、アゾジカルボンアミド(ADCA)、N, N'-ジニトロソペンタメテトラミン、トリヒドラジノトリアジンが好ましく、無機発泡剤としては、炭酸水素ナトリウムが好ましい。また、炭酸水素ナトリウムとクエン酸モノナトリウムおよびグリセリン脂肪酸エステルを混合させて用いてもよい。これらの発泡剤は、単独または複数の組合せ、またいわゆる分解助剤を併用して用いることができる。
- [0064] また、発泡助剤、湿潤剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、老化防止剤、着色剤などの添加剤および充填剤は、上記混練のいずれかの段階において配合する。
- [0065] さらに、射出、または押出し成形時に、樹脂原料として発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる発泡性マスターバッチ原料に加え、非晶性オレフィンゴムや結晶性オレフィン樹脂を配合混合させて用いてもよい。
- [0066] 前記非晶性オレフィンゴムとしては、具体的には、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム[エチレン/ α -オレフィン(モル比)=約90/10〜50/50]、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムエチレン/ α -オレフィン(モル比)=約90/

10〜50/50]、プロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム[プロピレン/ α -オレフィン(モル比)=約90/10〜50/50]、ブテン・ α -オレフィン共重合体ゴム[ブテン/ α -オレフィン(モル比)=約90/10〜50/50]がある。

前記 α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン、およびこれらの組合せがある。

[0067] また、前記結晶性オレフィン樹脂としては、プロピレンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体、プロピレンと30モル%以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体、1-ブテン単独重合体、1-ブテン単独重合体10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体、4-メチル-1-ペンテン単独重合体、4-メチル-1-ペンテンと20モル%以下の α -オレフィンとのランダム共重合体がある。

[0068] 本発明においては、熱分解型発泡剤による発泡に代えて、揮発性溶剤や水等によって樹脂を発泡させることもできる。

また、ガスそのものを発泡樹脂基材に分散あるいは含浸させることもでき、この場合、二酸化炭素ガスや窒素ガスが発泡剤として挙げられる。

具体的には、射出やスタンピング成形または押出し成形時に、成形機から発泡基材樹脂を出す前に、二酸化炭素や窒素、揮発性溶剤や水等の蒸気を注入して混練りし、分散させる方法を用いる。

射出または押出し前の、これら発泡剤の注入混練り条件としては、超臨界状態または非超臨界状態のいずれの状態であってもよい。

[0069] 射出または押出し前に発泡剤が混練分散された後、ノズルを通して発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーが金型内またダイスを経て発泡成形される。

[0070] 射出成形の場合、ノズルを通して出された発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマ

一に対し、公知の型動作で成形が可能である。つまり、金型が型閉め状態への射出成形、またスタンピング成形や、コアバック成形が可能である。

発明の効果

[0071] このように、本発明の発泡体用樹脂組成物は、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との混練り反応によって増粘して得られ、そのゲル分率(138℃沸騰キシレンで3時間抽出の不溶分の重量百分率)が5%未満である分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)から構成されており、前記ゲル分率を特定することによって、高い発泡倍率を発揮することができ、軽量かつ柔軟なクッション性や断熱性に優れた発泡体を得ることができる。

[0072] あるいは、本発明の発泡体用樹脂組成物は、有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との混練り反応によって増粘して得られ、その中のプロトン(H^+)パルス核磁気共鳴による T_2 (スピン-スピン緩和)時間が400 μ 秒以上の運動性を示す成分組成の容積比率が55～95%であり、前記 T_2 時間が400 μ 秒未満の運動性を示す成分組成の容積比率が5～45%である分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)から構成されており、前記 T_2 時間400 μ 秒未満および以上の運動性を示す成分組成の容積比率を特定することによって、高い発泡倍率を発揮することができ、軽量かつ柔軟なクッション性や断熱性に優れた発泡体を得ることができる。

[0073] したがって、本発明によれば、自動車用内装材部品などに使用可能な、発泡倍率が高いものも低いものも可能で、柔軟で、クッション性や断熱性、また射出成形、プレス成形、トランスファー成形、スタンピング成形など型内発泡成形性にすぐれたリサイクル性のある発泡形品を提供することが可能になる。

発明を実施するための最良の形態

[0074] 以下に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、以下の実施例は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、何ら本発明を限定するものではない。

実施例

[0075] 本発明の発泡体の成形に用いた射出成形機は、型締め力450トン、可塑化能力197kg/h、スクリー径58mm、最大射出圧216MPa、最大射出率528cm³/sの

タイプの装置で、コアバック成形法を応用した。

[0076] 同じく本発明の発泡体の成形に用いた金型は、A4サイズの事務受け箱形状で、肉厚は4mmのもので行った。

[0077] (実施例1)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム[EPT;エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/10分]65重量部と、ポリプロピレン[PP;プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]]35重量部とを、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ジブチルパーオキシ)ヘキシン-3[過酸化物]0.15重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート[助剤]0.2重量部の存在下で、165℃で混練りして、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー((i)ゲル分率:3.2wt%、(ii) T_2 (スピン-スピン緩和)時間で400 μ 秒未満の運動性を持った成分組成の容積分率が39%)を得た。得られた発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、炭酸水素ナトリウムとクエン酸の混合物を4重量部を混練りした、マスターバッチ(発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー)を調製した。このマスターバッチを、230℃のシリンダー中で再度熔融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出した(射出条件は、射出スピード:200mm/s、金型温度:30℃)。

[0078] 得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡倍率が4.1倍(発泡倍率:発泡後比重/発泡前比重)で、成形形状も良好で、感触も良好(アスカーC硬度:22)であった。

[0079] (実施例2)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム[EPT;エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/10分]75重量部と、ポリプロピレン[PP;プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]]25重量部とを、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ジブチルパーオキシ)ヘキシン-3[過酸化物]0.15重量部、およびトリメチロールプロパントリメタクリレート[助剤]0.25重量部の存在下で、165℃で混練りして、発泡用オレフ

イン系熱可塑性エラストマー ((i) ゲル分率: 4. 8wt%、(ii) T_2 (スピンスピン緩和) 時間で400 μ 秒未満の運動性を持った成分組成の容積分率が、30%)を得た。得られた発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、炭酸水素ナトリウムとクエン酸の混合物を4重量部を混練りしてマスターバッチ (発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー)を得た。このマスターバッチを、230°Cのシリンダー中で再度熔融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に射出した (射出条件は、射出スピード: 200mm/s、金型温度: 30°C)。

[0080] 得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡倍率が4. 6倍 (発泡倍率: 発泡後比重/発泡前比重) で、成形形状も良好で、感触も良好 (アスカ-C硬度: 21) であった。

[0081] (実施例3)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム[EPT; エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190°C、2. 16kg荷重)1. 1g/10分]75重量部と、ポリプロピレン[PP; プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190°C、2. 16kg荷重)5. 0/10分]]25重量部とを、2, 5-ジメチルー2, 5-ジ(tert-ジブチルパーオキシ)ヘキシン-3[過酸化物]0. 15重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート[助剤]0. 20重量部の存在下で、165°Cで混練りして、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー ((i) ゲル分率: 4. 1wt%、(ii) T_2 (スピンスピン緩和) 時間で400 μ 秒未満の運動性を持った成分組成の容積分率が、29%)を得た。得られた発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、230°Cのシリンダー中で窒素ガスを0. 3wt%熔融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に射出した (射出条件は、射出スピード: 200mm/s、金型温度: 30°C)。

[0082] 得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡倍率が4. 2倍 (発泡倍率: 発泡後比重/発泡前比重) で、成形形状も良好で、感触も良好であった (アスカ-C硬度: 22)。

[0083] (実施例4)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム[EPT; エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190°C、2. 16kg荷重)1. 1g/10分]75重量

部と、ポリプロピレン[PP;プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]]25重量部とを、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ジブチルパーオキシ)ヘキシン-3[過酸化物]0.2重量部、およびトリメチロールプロパントリメタクリレート[助剤]0.25重量部の存在下で、165℃で混練りして、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー((i)ゲル分率4.9wt%、(ii) T_2 (スピンスピン緩和)時間で400 μ 秒未満の運動性を持った成分組成の容積分率が、40%)を得た。得られた発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、230℃のシリンダー中で窒素ガスを0.3wt%溶融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に射出した(射出条件は、射出スピード:200mm/s、金型温度:30℃)。

[0084] 得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡倍率が3.2倍(発泡倍率:発泡後比重/発泡前比重)で、成形形状も良好で、感触も良好であった(アスカC硬度:35)。

[0085] (実施例5)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム[EPT;エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/10分]75重量部と、ポリプロピレン[PP;プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]]25重量部とを、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ジブチルパーオキシ)ヘキシン-3[過酸化物]0.3重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート[助剤]0.45重量部の存在下で、165℃で混練りして、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー((i)ゲル分率:4.8wt%、(ii) T_2 (スピンスピン緩和)時間で400 μ 秒未満の運動性を持った成分組成の容積分率が、30%)を得た。得られた発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、230℃のシリンダー中で窒素ガスを0.1wt%溶融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に射出した(射出条件は、射出スピード:200mm/s、金型温度:30℃)。

[0086] 得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡倍率が2.3(発泡倍率:発泡後比重/発泡前比重)で、成形形状も良好で、感触も良好であった(アスカC硬度:38)。

[0087] (比較例1)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム[EPT;エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/10分]65重量部と、ポリプロピレン[PP;プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]]35重量部とを、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ジブチルパーオキシ)ヘキシン-3[過酸化物]0.4重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート[助剤]0.2重量部の存在下で、165℃で混練りして、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー((i)ゲル分率:8wt%(ii) T_2 (スピンスピン緩和)時間で400 μ 秒未満の運動性を持った成分組成の容積分率が、50%)を得た。得られた発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、炭酸水素ナトリウムとクエン酸の混合物を4重量部を混練りしてマスターバッチ(発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー)を調製した。このマスターバッチを、230℃のシリンダー中で再度溶融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に射出した(射出条件は、射出スピード:200mm/s、金型温度:30℃)。

[0088] 得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形形状は良好であったが、発泡倍率が2.3倍(発泡倍率:発泡後比重/発泡前比重)で、感触は硬く良くなかった(アスカ-C硬度:35)。

[0089] (比較例2)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム[EPT;エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/10分]80重量部と、ポリプロピレン[PP;プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]]20重量部とを、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ジブチルパーオキシ)ヘキシン-3[過酸化物]0.5重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート[助剤]0.2重量部の存在下で、165℃で混練りして、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー((i)ゲル分率:45wt%、(ii) T_2 (スピンスピン緩和)時間で400 μ 秒未満の運動性を持った成分組成の容積分率が、72%)を得た。得られた発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、炭酸水素ナトリウムとクエン酸の混合物を4重量部を混練りしてマスターバッチ(発泡性オレフィン系熱可塑性エラストマー)を調製した。このマスターバッチを、230℃のシリンダー中で再度溶融

分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に射出した(射出条件は、射出スピード:200mm/s、金型温度:30℃)。

[0090] 得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形形状は悪く、発泡倍率も2.0倍(発泡倍率:発泡後比重/発泡前比重)で、感触は硬く良くなかった(アスカーC硬度:51)。

[0091] (比較例3)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム[EPT;エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/10分]75重量部と、ポリプロピレン[PP;プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)5.0/10分]]25重量部とを、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ジブチルパーオキシ)ヘキシン-3[過酸化物]0.7重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート[助剤]0.3重量部の存在下で、165℃で混練りして、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー((i)ゲル分率:70wt%、(ii) T_g (スピンスピン緩和)時間で400 μ 秒未満の運動性を持った成分組成の容積分率が、90%)を得た。得られた発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、230℃のシリンダー中で窒素ガスを0.3wt%熔融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に射出した(射出条件は、射出スピード:200mm/s、金型温度:30℃)。

[0092] 得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡倍率が1.3倍(発泡倍率:発泡後比重/発泡前比重)で、成形形状は良好であったが、感触は非常に硬いものとなった(アスカーC硬度:65)。原料の組成分率は、実施例4と全く同じであるが、過酸化物の添加量が多い為、ゲル分率は48%と高くなり、原料は最終的に成形されるまでの間に、過酷なせん断や熱履歴を受け、マイクロ凝集構造が反転し、連続相が結晶相に変わった為、発泡倍率が低下するとともに、柔軟性に乏しく、硬いものとなった。

[0093] (比較例4)

エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム[EPT;エチレン含量38モル%、ヨウ素価12、MFR(ASTM 1238、190℃、2.16kg荷重)1.1g/10分]75重量部と、ポリプロピレン[PP;プロピレン含有量100%、MFR(ASTM 1238、190℃、2.

16kg荷重)5.0/10分]]25重量部とを、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ジブチルパーオキシ)ヘキシン-3[過酸化物]2.2重量部およびトリメチロールプロパントリメタクリレート[助剤]2.2重量部の存在下で、165℃で混練りして、発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー((i)ゲル分率:49wt%、(ii) T_g (スピンスピン緩和)時間で400 μ 秒未満の運動性を持った成分組成の容積分率が、85%)を得た。得られた発泡用オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、230℃のシリンダー中で窒素ガスを0.3wt%溶融分散させた後、上下金型から形成される型閉じされている金型に射出した(射出条件は、射出スピード:200mm/s、金型温度:30℃)。

- [0094] 得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー発泡成形品を取り出した所、成形品の発泡倍率が1.2倍(発泡倍率:発泡後比重/発泡前比重)で、成形形状は良好であったが、感触は非常に硬いものとなった(アスカーC硬度:50)。

産業上の利用可能性

- [0095] 以上のように、本発明にかかる「発泡成形用樹脂組成物、発泡体、および発泡体の製造方法」によれば、自動車用内装材部品などに使用可能な、発泡倍率の自由度が高く、柔軟で、クッション性や断熱性、また型内発泡成形性にすぐれたリサイクル性のある発泡形品を提供することが可能になる。

請求の範囲

- [1] 有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との混練り反応によって得られる分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)から構成され、該分岐したオレフィン系軟質樹脂(C)のゲル分率(138℃沸騰キシレンで3時間抽出の不溶分の重量百分率)が5%未満であることを特徴とする発泡体用樹脂組成物。
- [2] 前記分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)中のプロトン(H^+)パルス核磁気共鳴による T_2 (スピンスピン緩和)時間が400 μ 秒以上の運動性を示す成分組成の容積比率が55～95%であり、前記 T_2 時間が400 μ 秒未満の運動性を示す成分組成の容積比率が5～45%であることを特徴とする請求項1に記載の発泡体用樹脂組成物。
- [3] 有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)との混練り反応によって得られた分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)を発泡して得た発泡体であって、
前記分岐したオレフィン系軟質樹脂(C)のゲル分率(138℃沸騰キシレンで3時間抽出の不溶分の重量百分率)が5%未満であることを特徴とする発泡体。
- [4] 前記分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)中のプロトン(H^+)パルス核磁気共鳴による T_2 (スピンスピン緩和)時間が400 μ 秒以上の運動性を示す成分組成の容積比率が30～95%であり、前記 T_2 時間が400 μ 秒未満の運動性を示す成分組成の容積比率が5～70%であることを特徴とする請求項3に記載の発泡体。
- [5] 有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)とを、有機過酸化物の存在下で、混練り反応により増粘させて、そのゲル分率(138℃沸騰キシレンで3時間抽出の不溶分の重量百分率)が5%未満である分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)を調製する工程と、
前記ゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)を発泡させる工程と、
を有することを特徴とする発泡体の製造方法。
- [6] 有機過酸化物架橋型オレフィン系共重合体ゴム(A)と有機過酸化物分解型結晶性オレフィン樹脂(B)とを、有機過酸化物の存在下で、混練り反応により増粘させて

、プロトン(H^+)パルス核磁気共鳴による T_2 (スピンスピン緩和)時間が 400μ 秒以上の運動性を示す成分組成の容積比率が30～95%であり、前記 T_2 時間が 400μ 秒未満の運動性を示す成分組成の容積比率が5～70%である分岐したゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)を調製する工程と、

前記ゴム状オレフィン系軟質樹脂(C)を発泡させる工程と、
を有することを特徴とする発泡体の製造方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08J9/04, 3/24, C08L23/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08J9/04, C08L23/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-192853 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 July, 2003 (09.07.03), Claims; Par. Nos. [0033] to [0036], [0043] to [0047], [0057] (Family: none)	1, 3 2, 4-6
P, X P, A	JP 2004-51793 A (San'aroma Kabushiki Kaisha), 19 February, 2004 (19.02.04), Claims; Par. Nos. [0009] to [0012], [0030] to [0031], [0037] to [0044] (Family: none)	1, 3, 5 2, 4, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 January, 2005 (04.01.05)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016114

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-77896 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., NHK Spring Co., Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97), Claims; Par. Nos. [0016] to [0020], [0023], [0045] to [0054] & US 5972492 A	1-6
A	JP 2000-26640 A (Mitsui Chemicals, Inc., Toyota Motor Corp., NHK Spring Co., Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), Claims; Par. Nos. [0033] to [0036] (Family: none)	1-6
A	JP 9-309965 A (Kaneka Corp.), 02 December, 1997 (02.12.97), Claims; Par. Nos. [0023], [0033], [0057], [0072] (Family: none)	1-6
A	JP 7-258334 A (Chisso Corp.), 09 October, 1995 (09.10.95), Claims; Par. Nos. [0008], [0043] (Family: none)	1-6
A	JP 8-176332 A (Sentinel Products Corp.), 09 July, 1996 (09.07.96), Claims; Par. Nos. [0020] to [0044], [0055] & EP 702032 A2 & US 5883145 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J9/04, 3/24, C08L23/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J9/04, C08L23/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2003-192853 A (三井化学株式会社) 2003. 07. 09, 特許請求の範囲, 【0033】 ~ 【0036】, 【0043】 ~ 【0047】, 【0057】 (ファミリーなし)	1, 3 2, 4-6
PX PA	JP 2004-51793 A (サンアロマー株式会社) 2004. 02. 19, 特許請求の範囲, 【0009】 ~ 【0012】, 【0030】 ~ 【0031】, 【0037】 ~ 【0044】 (ファミリーなし)	1, 3, 5 2, 4, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 01. 2005

国際調査報告の発送日

25. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-77896 A (三井石油化学工業株式会社, 日本発条株式会社) 1997. 03. 25, 特許請求の範囲, 【0016】 ~ 【0020】 , 【0023】 , 【0045】 ~ 【0054】 & US 5972492 A	1-6
A	JP 2000-26640 A (三井化学株式会社, トヨタ自動車株式会社, 日 本発条株式会社) 2000. 01. 25, 特許請求の範囲, 【0033】 ~ 【0036】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 9-309965 A (鐘淵化学工業株式会社) 1997. 12. 02, 特許請求の 範囲, 【0023】 , 【0033】 , 【0057】 , 【0072】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 7-258334 A (チッソ株式会社) 1995. 10. 09, 特許請求の範囲, 【0008】 , 【0043】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 8-176332 A (センチネル・プロダクツ・コープ) 1996. 07. 09, 特許請求の範囲, 【0020】 ~ 【0044】 , 【0055】 & EP 702032 A2 & US 5883145 A	1-6